

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-283698

(P2005-283698A)

(43) 公開日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int.Cl.⁷

G02B 6/44

F I

G02B 6/44

テーマコード(参考)

2H001

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号

特願2004-94047 (P2004-94047)

(22) 出願日

平成16年3月29日 (2004.3.29)

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区大手町一丁目6番1号

(72) 発明者 高橋 佳裕

東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日
立電線株式会社内F ターム(参考) 2H001 BB06 DD04 DD06 DD10 DD11
DD22 KK07 KK09 KK17 KK22
PP01

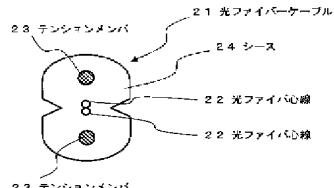
(54) 【発明の名称】光ファイバケーブル

(57) 【要約】

【課題】ガラス繊維強化樹脂線状物をテンションメンバとして用いた光ファイバケーブルの曲げ性能、柔軟性の向上。

【解決手段】ガラス繊維の破断伸びが5%以上、マトリックス樹脂の破断伸びが5%以上であり、ガラス繊維の弾性率とマトリックス樹脂の弾性率の比が2.2以上である条件を満たすガラス繊維とマトリックス樹脂を用いたガラス繊維強化樹脂線状物をテンションメンバとして使用した光ファイバケーブルである。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光ファイバ心線とテンションメンバとを有する光ファイバケーブルにおいて、前記テンションメンバはガラス纖維とマトリックス樹脂とを含むガラス纖維強化樹脂線状物からなり、前記ガラス纖維強化樹脂線状物は以下の条件を満たすことを特徴とする光ファイバケーブル。

(1) ガラス纖維の弾性率と含有率をそれぞれ E_f (GPa)、 V_f (% / 100)、マトリックス樹脂の弾性率と含有率をそれぞれ E_m (GPa)、 V_m (% / 100)、テンションメンバの直径を d (mm)、光ファイバケーブルに使用するテンションメンバの本数を n としたとき、

$$(E_f V_f + E_m V_m) d^2 \geq 8.3 / n$$

$$(2) (E_f / E_m) \geq 2.2$$

$$(3) V_f \text{ は } 0.6 \sim 0.88$$

(4) ガラス纖維の破断伸びが 5 % 以上であり、且つマトリックス樹脂の破断伸びが 5 % 以上である。

【請求項 2】

E_m が 2 GPa 以上である請求項 1 に記載の光ファイバケーブル。

【請求項 3】

マトリックス樹脂の破断伸びとガラス纖維の破断伸びとの比（マトリックス樹脂の破断伸び / ガラス纖維の破断伸び）が 0.93 ~ 1.27 である請求項 1 または 2 に記載の光ファイバケーブル。

【請求項 4】

前記ガラス纖維強化樹脂線状物の最小曲げ直径 D と前記ガラス纖維強化樹脂線状物の直径 d の比 D/d が 2.0 以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の光ファイバケーブル。

【請求項 5】

d が 0.6 mm 以下である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の光ファイバケーブル。

【請求項 6】

前記ガラス纖維強化樹脂線状物において、そのガラス纖維は破断伸びが 5 % 以上のものであり、そのマトリックス樹脂は硬化する前の 25 °C における粘度が 15000 mPa · s 以下の液状エポキシ樹脂を熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させたものである請求項 1 から 5 のいずれかに記載の光ファイバケーブル。

【請求項 7】

前記光ファイバ心線の光ファイバはモードフィールド径が 8.0 ~ 8.8 μm のシングルモードファイバである請求項 1 から 6 のいずれかに記載の光ファイバケーブル。

【請求項 8】

前記光ファイバ心線の光ファイバはコアの周囲に複数の空孔を有している請求項 1 から 7 のいずれかに記載の光ファイバケーブル。

【請求項 9】

光ファイバ心線とテンションメンバとを有する光ファイバケーブルにおいて、前記テンションメンバは、破断伸びが 5 % 以上のガラス纖維と、硬化する前の 25 °C における粘度が 15000 mPa · s 以下の液状エポキシ樹脂を熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させたマトリックス樹脂とを含むガラス纖維強化樹脂線状物であることを特徴とする光ファイバケーブル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ファイバケーブルに係り、特に有機または無機からなる強化纖維からなるテンションメンバを用いた光ファイバケーブルに関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

光ファイバケーブルは、複数の光ファイバを集合化させたケーブルであり、日本ではオフィス、マンション等に急速に普及してきている。光ファイバケーブルには、光ファイバが規定以上に伸びるのを防止するため、テンションメンバが用いられている。光ファイバケーブルは、例えば、特許文献1～8に記載されている。

【0003】

そして、このテンションメンバとしては、アラミド繊維強化樹脂（例えば、特許文献6参照。）、ガラス繊維強化樹脂（例えば、特許文献7参照。）や、鋼線にエナメル被覆層を設けたもの（例えば、特許文献8参照。）などが用いられている。

【特許文献1】特開2003-15000号公報

10

【特許文献2】特開2000-241681号公報

【特許文献3】特開2003-107307号公報

【特許文献4】特開平11-23925号公報

【特許文献5】実用新案登録第2503790号公報

【特許文献6】特開2000-199840号公報

【特許文献7】特開平10-10382号公報

【特許文献8】特開2001-83385号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

近年、FTTHの普及に伴い幹線や支線などだけではなく、一般宅内にまで光ファイバケーブルが使用されており、敷設作業性や取り扱い性に優れた光ファイバケーブル、すなわち、取り扱い時に光ファイバの引張りや曲げ損失特性が非常に優れた光ファイバケーブルが求められている。

【0005】

このような光ファイバケーブルに使用する光ファイバとして、例えば、比屈折率差を0.29%～0.37%とし、且つモードフィールド径を8.8μm以下としたシングルモードファイバが挙げられる。このような比屈折率差とモードフィールド径を有する光ファイバにおいては、光がコアに強く閉じ込められるため、優れた曲げ損失特性が得られる。また、他の光ファイバの例として、クラッドに複数の空孔を設けたホーリ光ファイバが挙げられる。ホーリ光ファイバは、クラッドに複数の空孔を設けたことにより、実質的な比屈折率差を大きくして、光のコアへの閉じ込めを強くしている。これにより、従来の光ファイバと比較して、優れた曲げ損失特性を達成している。

30

【0006】

このような光ファイバの性能の向上に伴って、テンションメンバも柔軟性のより高い、曲げ特性の優れたものが求められている。

【0007】

40

柔軟性のあるテンションメンバとしては、例えば、アラミド繊維強化樹脂のテンションメンバが使用されている。しかし、ガラス繊維強化樹脂のテンションメンバに比較して、最小曲げ直径（円弧上に曲げたときテンションメンバが破壊する限界の直径）が大きいという欠点や、テンションメンバをボビンに巻き付けた後、使用のため巻きほぐした状態で、ボビンの巻径に対応した湾曲状を呈する、いわゆる巻癖が大きいという欠点があった。なお、特許文献6では、マトリックス樹脂として、過酸化物系触媒を含むビニルエステル樹脂が用いられている。

【0008】

そこで、アラミド繊維強化樹脂の替わりにガラス繊維強化樹脂を使用することが考えられる。しかし、ガラス繊維強化樹脂のテンションメンバの場合でも、その最小曲げ直径Dが、ガラス繊維強化樹脂線状物の直径dの20倍未満であるような、高い柔軟性は持つものはなかった。特許文献7では、比較例として外形dが0.252mmのガラス繊維によるテンションメンバが記載されているが、その最小曲げ曲率Dは6～7mmであり、D/dは

50

20以上である。なお、特許文献7の実施例では、メタクリル酸エステル系单量体含有ノボラック型ビニルエステル樹脂がマトリックス樹脂として用いられている。

【0009】

このように、アラミド繊維強化樹脂と比べ巻縫の小さいガラス繊維強化樹脂において、より高い柔軟性を持つものをテンションメンバとして使用して光ファイバケーブルを実現することが課題となっていた。

【0010】

また、ガラス繊維強化樹脂を構成するマトリックス樹脂もいくつかの優れた特性を要求されている。

【0011】

例えば、通常0.6mm以下の直径の極細テンションメンバの製造速度は1m／分以上の速度であるが、型や製造設備の大きさから硬化時間を10分以上にすることはできない。このため、マトリックス樹脂の硬化反応も、通常は200°C以下の雰囲気温度にて10分以内で行われ、好ましくは5分間以内、更に好ましくは3分間以内で行われ、マトリックス樹脂は速い硬化時間有することが望まれる。

【0012】

また、未硬化のマトリックス樹脂組成物の粘度は小さいことが望まれる。樹脂組成物の粘度が高い場合には、ガラス繊維の隙間に樹脂組成物が浸入し難いからである。また、ガラス繊維が細くなればなるほど、複数のガラス繊維からなるヤーンの内部に樹脂組成物が浸入し難くなる。

【0013】

更に、マトリックス樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂やビニルエステル樹脂を用いたテンションメンバの場合には、光ファイバケーブルとして後加工する際に問題が生じる場合があった。即ち、光ファイバケーブルを製造する際には熱可塑性樹脂を被覆する工程があるが、この加熱処理時にテンションメンバからスチレンガス等が発生し、光ファイバケーブルが膨れる場合があった。

【0014】

以上の要求を満たす、速い硬化時間で、且つ高強度・高弾性な機械的特性を有し、低粘度持性をもつ、熱可塑性樹脂は発見されていなかった。

【0015】

そこで、曲げに優れた光ファイバを開発し、且つガラス繊維強化樹脂のテンションメンバにおいても、曲げ性能・柔軟性の向上を目的として鋭意研究し本発明を行った。

【0016】

本発明の目的は、上記課題を解決し、ガラス繊維強化樹脂線状物からなるテンションメンバを用いて優れた柔軟性、曲げ特性を達成した光ファイバケーブルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の光ファイバケーブルは、光ファイバ心線とテンションメンバとを有する光ファイバケーブルにおいて、前記テンションメンバはガラス繊維とマトリックス樹脂とを含むガラス繊維強化樹脂線状物からなり、前記ガラス繊維強化樹脂線状物は以下の条件を満たすことを特徴とするものである。

(1) ガラス繊維の弾性率と含有率をそれぞれE_f(GPa)、V_f(%/100)、マトリックス樹脂の弾性率と含有率をそれぞれE_m(GPa)、V_m(%/100)、テンションメンバの直径をd(mm)、光ファイバケーブルに使用するテンションメンバの本数をnとしたとき、

$$(E_f V_f + E_m V_m) d^2 \geq 8.3 / n$$

$$(2) (E_f / E_m) \geq 2.2$$

$$(3) V_f \text{ は } 0.6 \sim 0.88$$

$$(4) \text{ガラス繊維の破断伸びが } 5\% \text{ 以上であり、且つマトリックス樹脂の破断伸びが } 5\%$$

10

20

30

40

50

以上である。

【0018】

また、 E_m が2GPa以上であることが好ましい。

また、マトリックス樹脂の破断伸びとガラス纖維の破断伸びとの比(マトリックス樹脂の破断伸び／ガラス纖維の破断伸び)が0.93～1.27であることが好ましい。

また、前記ガラス纖維強化樹脂線状物の最小曲げ直径Dと前記ガラス纖維強化樹脂線状物の直径dの比D/dが20以下であることが好ましい。

【0019】

更に、dが0.6mm以下であることが好ましい。

【0020】

また、前記ガラス纖維強化樹脂線状物は、そのガラス纖維は破断伸びが5%以上のものであり、そのマトリックス樹脂は硬化する前の25℃における粘度が15000mPa·s以下の液状エポキシ樹脂を熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させたものであることが好ましい。

【0021】

また、前記光ファイバ心線の光ファイバはモードフィールド径が8.0～8.8μm以下のシングルモードファイバであることが好ましい。

【0022】

更に、前記光ファイバ心線の光ファイバはコアの周間に複数の空孔を有しているものであることが好ましい。

【0023】

本発明の光ファイバケーブルは、光ファイバ心線とテンションメンバとを有する光ファイバケーブルにおいて、前記テンションメンバは、破断伸びが5%以上のガラス纖維と、硬化する前の25℃における粘度が15000mPa·s以下の液状エポキシ樹脂を熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させたマトリックス樹脂とを含むガラス纖維強化樹脂線状物であることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0024】

本発明の光ファイバケーブルは、光ファイバ心線とテンションメンバとを有する光ファイバケーブルにおいて、前記テンションメンバはガラス纖維とマトリックス樹脂とを含むガラス纖維強化樹脂線状物からなり、前記ガラス纖維強化樹脂線状物は以下の条件、(1)ガラス纖維の弾性率と含有率をそれぞれ E_f (GPa)、 V_f (%/100)、マトリックス樹脂の弾性率と含有率をそれぞれ E_m (GPa)、 V_m (%/100)、テンションメンバの直径をd(mm)、光ファイバケーブルに使用するテンションメンバの本数をnとしたとき、 $(E_f V_f + E_m V_m) d^2 \geq 8.3/n$ であり、(2) $(E_f / E_m) \geq 2.2$ であり、(3) V_f は0.6～0.88であり、(4)ガラス纖維の破断伸びは5%以上であり、且つマトリックス樹脂の破断伸びは5%以上であること、を満たすものであるため、ガラス纖維強化樹脂線状物からなるテンションメンバが高い柔軟性を有しており、曲げ性能・柔軟性の優れた光ファイバケーブルを実現できる。具体的には、ガラス纖維強化樹脂線状物の最小曲げ直径Dとガラス纖維強化樹脂線状物の直径dの比D/dが20以下となるものをテンションメンバとして使用して曲げ性能・柔軟性の優れた光ファイバケーブルを実現できる。また、ガラス纖維強化樹脂線状物の直径dが0.6mm以下であるテンションメンバを使用して曲げ性能・柔軟性の優れた光ファイバケーブル、特に住宅やビルなどの配線に用いられるドロップケーブルを実現できる。

【0025】

また、本発明の光ファイバケーブルは、テンションメンバであるガラス纖維強化樹脂線状物は、そのガラス纖維は破断伸びが5%以上のものであり、そのマトリックス樹脂は25℃の粘度が15000mPa·s以下の液状エポキシ樹脂を、熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させたものであるため、上記条件(1)から(4)を満たすガラス纖維強化樹脂線状物を実現でき、曲げ性能・柔軟性の優れた光ファイバケーブルを形成できる

10

20

30

40

50

。

【0026】

また、マトリックス樹脂がエポキシ樹脂であるため、光ファイバケーブルとして、後加工する際の熱可塑性樹脂の被覆工程における加熱処理時に悪影響を及ぼすスチレンガス等が発生せず、非常に良好な光ファイバケーブルの加工が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明の光ファイバケーブルの実施形態を図3及び図4を用いて説明する。本発明の光ファイバケーブルは以下の実施形態に限られるものではない。

【0028】

図3に本発明の光ファイバケーブルの第1の実施形態を示す。本形態の光ファイバケーブル21は、断面形状小判形のシース24内に、2本のテンションメンバ23と、テンションメンバ23間の中央に光ファイバ心線22を配置したものである。光ファイバ心線22にはモードフィールド径が8.0~8.8μmのシングルモードファイバを使用するのが好ましい。また、クラッドに複数の空孔を設けたホーリ光ファイバを使用しても良い。かかる光ファイバは優れた曲げ損失特性を有するので、光ファイバケーブルを大きく曲げても光の損失を低く抑えられる。テンションメンバ23はガラス繊維強化樹脂線状物からなる。テンションメンバ23には熱可塑性樹脂例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド等で被覆しても良い。シースには光ファイバ心線を取り出すためのノッチが設けられている。本実施形態の光ファイバケーブルは一般住宅やビルなどの配線に用いられる（ドロップケーブルとも言う）。

10

20

【0029】

図4に本発明の光ファイバケーブルの第2の実施形態を示す。本実施形態の光ファイバケーブル21は、円形のシース24内に、テンションメンバ23を中心にしてその周囲に光ファイバ心線22を4本を配置したものである。テンションメンバ23はガラス繊維強化樹脂線状物からなる。

30

【0030】

石英系の光ファイバはガラス表面の引張り応力による静疲労によって強度が劣化し破断に至る。そのため光ファイバケーブルは抗張力体、いわゆるテンションメンバを用いてその破断に至るまでの時間すなわち光ファイバ寿命を支配する伸び歪を減少させている。光ファイバ寿命は以下の推定式によって算出される。（出典 満永他：“スクリーニング試験による光ファイバ強度試験法” 電子情報通信学会論文誌、J66-B、No.7）

$$Tr = \left[\left\{ 1 - \frac{In(1-F)}{L \cdot Np} \right\} - 1 \right]^{\frac{n-2}{m}} \left[\frac{\varepsilon p}{\varepsilon r} \right]^n \cdot tp$$

【0031】

40

Tr : 光ファイバが破断に至る時間

ε_r : 引張歪み

L : ファイバ全長

F : 破断確率

Np : プルーフ試験時の破断確率

ε_p : プルーフ歪み

tp : プルーフ時間

m : 累積破断分布の傾き

n : 疲労係数

予め設定した寿命推定年数及び各種パラメータを用い、本式によって許容される引張歪 ε_r が算出される。実用上光ファイバケーブルを使用する上で、この引張歪 ε_r は0.2%以上であることが従来から要求されており、近年では0.3%以上であることが要求さ

50

れている。

【0032】

光ファイバケーブルには、敷設や配線などの作業時や敷設後の周囲の環境（例えば、風圧）によりさまざまな張力が加わる。したがって光ファイバケーブルは、敷設や配線などの作業性を低下させず、敷設後の周囲の環境に耐えうるような最低限の許容張力が必要である。この最低限の許容張力は、実用上光ファイバケーブルを使用する上で、 2.0 kgf 以上であることが要求されている。また、好適には、 2.6 kgf 以上であることが好ましい。

【0033】

光ファイバケーブルの許容張力はテンションメンバの許容張力に依存し、テンションメンバの許容張力 T は、
10

$$T = E A \varepsilon_r$$

で表される。ここで E は引張弾性率、 A はテンションメンバの断面積、 ε_r は上記した許容される引張歪である。

【0034】

本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバとして使用するガラス繊維強化樹脂線状物は、ガラス繊維とマトリックス樹脂から構成され、ガラス繊維の弾性率と含有率をそれぞれ E_f 、 V_f 、 マトリックス樹脂の弾性率と含有率をそれぞれ E_m 、 V_m とすると E は、
20

$$E = E_f V_f + E_m V_m$$

と表される。また、テンションメンバの直径を d とすると、断面積 A は $A = \pi (d/2)^2$
2 であるから、テンションメンバの許容張力 T は

$$T = (E_f V_f + E_m V_m) \pi (d/2)^2 \varepsilon_r$$

となる。

【0035】

したがって、本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバとして使用するガラス繊維強化線状物は、実際に光ファイバケーブルを使用する上で要求される引張歪 ε_r ($\% / 100$) と許容張力 T (kgf) に対して、ガラス繊維の弾性率 E_f (GPa)、ガラス繊維の含有率 V_f ($\% / 100$)、マトリックス樹脂の弾性率 E_m (GPa)、マトリックス樹脂の含有率 V_m ($\% / 100$)、ガラス繊維強化樹脂線状物の直径 d (mm) として ($1 \text{ GPa} = 1.02 \times 10^4 \text{ kgf/cm}^2$)、
30

$$(E_f V_f + E_m V_m) d^2 \geq 4 T / 1.02 n \pi \varepsilon_r$$

の関係を満たすものである。ここで n は光ファイバケーブルに使用されているテンションメンバの本数である（例えば、ドロップケーブルでは $n = 2$ ）。
 $(E_f V_f + E_m V_m) d^2$ は引張歪が 0.3 、許容張力 2.0 kgf の場合、 $8.3/n$ 以上であることが好ましい。引張歪が 0.3 、許容張力 2.6 kgf の場合、 $10.8/n$ 以上であることが好ましい。引張歪が 0.2 、許容張力 2.0 kgf の場合、 $12.5/n$ 以上であることが好ましい。引張歪が 0.2 、許容張力 2.6 kgf の場合、 $16.3/n$ 以上であることが好ましい。なお、テンションメンバの直径 d は使用する光ファイバケーブル内に納めることが出来る径を上限とする。住宅やビルの配線用の光ファイバケーブルに使用するものとして、 d は 0.6 mm 以下であることが好ましい。
40

【0036】

本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバに用いるガラス繊維強化樹脂線状物は、ガラス繊維の破断伸びが 5% 以上であり、且つマトリックス樹脂の破断伸びが 5% 以上であり、ガラス繊維の弾性率 E_f とマトリックス樹脂の弾性率 E_m の比が 2.2 以上である条件を満たすガラス繊維とマトリックス樹脂により形成されている。ガラス繊維は破断率 5% 以上であり、大きい弾性率を有するので、優れた柔軟性を有する。そして E_f/E_m の比が 2.2 以上を満たす弾性率のマトリックス樹脂によって前記のガラス繊維を固着するので、前記のガラス繊維の柔軟性を失うことなくガラス繊維強化樹脂線状物が形成でき、優れた柔軟性を有するテンションメンバとして使用可能となる。
50

【0037】

本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバに用いるガラス繊維強化樹脂線状物は、ガラス繊維の破断伸びとマトリックス樹脂の破断伸びの比（マトリックス樹脂の破断伸び／ガラス繊維の破断伸び）が0.93～1.27の範囲内であることが好ましい。この範囲内であることにより、ガラス繊維の破断伸びとマトリックス樹脂の破断伸びとの大きさの差が小さいので、かかる差に起因する曲げ特性の低下を抑制でき、優れた柔軟性を有するガラス繊維強化樹脂線状物が形成できる。

【0038】

ガラス繊維強化樹脂線状物を構成するガラス繊維の含有率V_fとマトリックス樹脂の含有率V_mとの関係において（V_f+V_m=1）、ガラス繊維の含有率V_fは0.6以上0.88以下であることが好ましい。0.6未満であるとガラス繊維の含有率が小さすぎるため、必要とされる強度を得ることが難しいからである。また0.88より大きいとマトリックス樹脂の含有率が小さすぎるため、マトリックス樹脂によってガラス繊維を固着化するのが困難になるからである。好適には、0.65以上0.80以下であると良い。

【0039】

次に本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバとして用いるガラス繊維強化樹脂線状物の実施形態について説明する。

【0040】

図1に示すように、本発明のガラス繊維強化樹脂線状物1は、ガラス繊維2と、マトリックス樹脂4とを含む。30～100本のガラス繊維2のモノフィラメントがヤーン3を形成してもよく、30～80本のガラス繊維2のモノフィラメントがヤーン3を形成することが好ましい。ヤーン3の横断面は、実質的に円形であることが好ましい。ヤーン3とヤーン3とは互いに接触していてもよいし、接触していないてもよい。ガラス繊維強化樹脂線状物1は、4～15本のヤーンを含むことが好ましく、5～12本のヤーンを含むことが更に好ましい。ガラス繊維強化樹脂線状物1の直径は、0.6mm以下であることが好ましく、0.55mm以下であることが更に好ましい。本発明では、このように細いガラス繊維強化樹脂線状物であっても十分な引張り強度を保持することができる。また、ガラス繊維強化樹脂線状物1の直径は、0.1mm以上であることが好ましく、0.2mm以上であることが更に好ましい。

【0041】

マトリックス樹脂4の外周は、熱可塑性樹脂6で被覆されている場合がある。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド等が用いられ、ポリエチレンのようなポリオレフィンが好ましい。なお、熱可塑性樹脂6は必須の構成ではない。

【0042】

本発明では、ガラス繊維の破断伸びが5.0%以上である。これにより、ガラス繊維樹脂線状物は、高い柔軟性を有し、最小曲げ直径を減少させることができる。ガラス繊維の破断伸びは、JIS R 3420に規定する「ガラス繊維一般試験方法(4)引張り強さ」に従って測定する。文献によっては、破断伸びを最大伸び率ということもある。

【0043】

ガラス繊維の弾性率が70GPa以上であることが好ましく、80GPa以上であることが更に好ましい。ガラス繊維樹脂線状物に高い柔軟性を付与し、最小曲げ直径を減少させるためである。

【0044】

上記のような物性を示すガラス繊維としては、例えば、5.5～7.9.9重量%のSiO₂、12.6～32重量%のAl₂O₃、4～20重量%のMgOを含むガラス組成物が挙げられる。このガラス組成物は、また、1重量%未満のZrO₂を含んでいてもよい。例えば、米国特許第3,402,055に記載されているガラス繊維を用いることができる。ガラス繊維としては、日東紡績(株)から販売されている高強度ガラス繊維(商品名「Tガラス」)が、好適に使用できる。

10

20

30

40

50

【0045】

ガラス纖維の表面がエポキシシラン処理されていることが好ましい。ガラス纖維とマトリックス樹脂との界面における濡れ性が向上するからである。

【0046】

本発明のガラス纖維強化樹脂線状物に含まれるマトリックス樹脂は、25℃にて粘度が15000mPa·s以下の液状エポキシ樹脂を、熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させたものである。このマトリックス樹脂は、ガラス纖維で強化されていない場合であっても、その破断伸び及び弾性率が向上する。また、液状エポキシ樹脂は、25℃にて粘度が15000mPa·s以下なので、未硬化の樹脂組成物の段階にて、ガラス纖維との濡れ性が良く、硬化後にガラス纖維と良好な接着性を有する。

10

【0047】

また、マトリックス樹脂の破断伸び λ が5.0%以上であり、且つマトリックス樹脂の弾性率が2GPa以上であることが好ましい。この条件を満たした場合には、ガラス纖維強化樹脂線状物が破断しない限界の曲げの直径Dとガラス纖維樹脂線状物の直径dの比であるD/dが安定的に20以下になるからである。一方、D/dが10以上であることが好ましく、12以上であることが更に好ましい。なお、マトリックス樹脂の物性については、ガラス纖維が含まれていない状態で、樹脂組成物を硬化させて、マトリックス樹脂を形成し、その破断伸び及び弾性率を測定する。

【0048】

液状エポキシ樹脂は1種を用いてもよいし、2種以上の混合物を用いてもよい。2種以上の混合物の場合には、少なくとも一つの液状エポキシ樹脂の粘度が、25℃にて15000mPa·s以下であればよく、2種以上の混合物の全体として、25℃にて15000mPa·s以下であることが好ましい。

20

【0049】

もっとも、未硬化の樹脂組成物には、液状エポキシ樹脂の他に、硬化剤（熱カチオン重合触媒又は酸無水物）及び所望により他の成分が含まれている。そして、未硬化の樹脂組成物の粘度は、25℃にて10000Pa·s以下であることが好ましい。未硬化の樹脂組成物の粘度が低い方が、未硬化の樹脂組成物がガラス纖維の間に浸入し易くなるからである。

30

【0050】

本明細書では、「未硬化の樹脂組成物」とは、熱による硬化をする前の樹脂組成物をいい、典型的には、80～200℃の雰囲気温度にて硬化をする前の樹脂組成物をいう。「未硬化の樹脂組成物」であっても、室温にて、わずかに硬化が進行している場合がある。

(1) 液状エポキシ樹脂

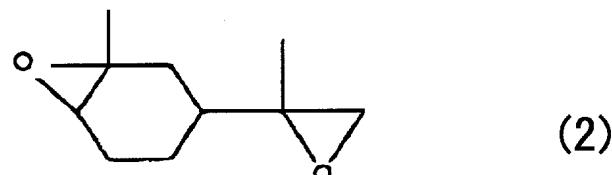
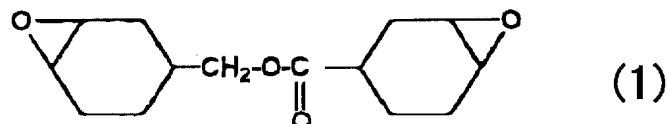
液状エポキシ樹脂は、エポキシシクロヘキサン環又は2,3-エポキシプロピロキシ基(2,3-epoxypropoxy)を含むことが好ましい。熱カチオン重合触媒を用いる場合には、エポキシシクロヘキサン環を含む液状エポキシ樹脂が特に好ましい。液状エポキシ樹脂が低粘度であるのにもかかわらず、カチオン重合性が高く、硬化後物性が優れているからである。なお、2,3-エポキシプロピロキシ基を含むということは、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂ということである。

40

【0051】

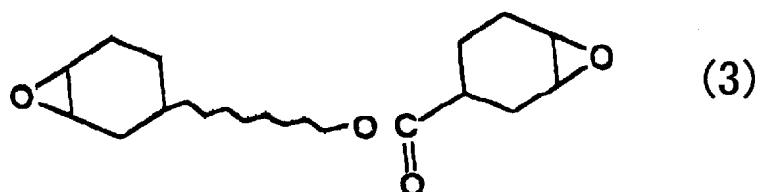
エポキシシクロヘキサン環を含む液状エポキシ樹脂としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキサン酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(1)(ダイセル化学、セロキサイド2021P、25℃での粘度：350mPa·s)、1-(1,2-エポキシ-2-プロパニル)-3-メチル-3,4-エポキシシクロヘキサン(2)(ダイセル化学、セロキサイド3000、25℃での粘度が3500mPa·s以下)、3,4-エポキシシクロヘキサン酸エステル(3)、(ダイセル化学、セロキサイド2081、25℃での粘度：350mPa·s)が挙げられる。これらの化学式を下記に示す。

【化1】



10

【化2】



20

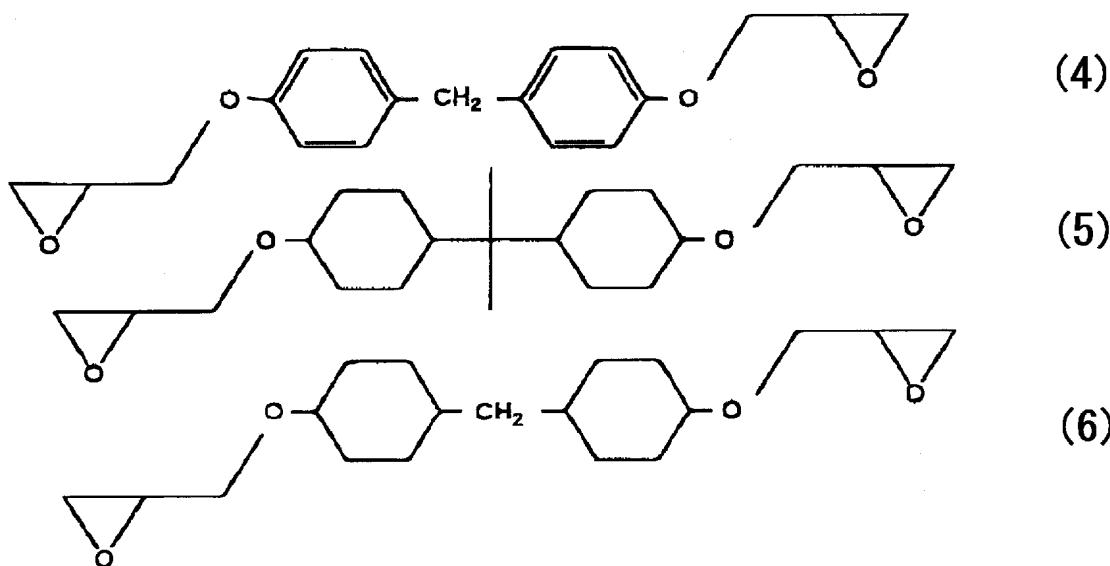
2, 3-エポキシプロピロキシ基を含む液状エポキシ樹脂の場合には、2, 3-エポキシプロピロキシ基が、6員炭素環に結合していることが好ましい。この6員炭素環としては、ベンゼン環、シクロヘキサン環などが挙げられる。この6員炭素環は5員炭素環、6員炭素環などと縮合していくてもよい。

【0052】

2, 3-エポキシプロピロキシ基を含む液状エポキシ樹脂としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビス(4-(2, 3-エポキシプロピロキシ)フェニル)メタン(4)(旭電化工業、EP-4901、粘度: 3500 mPa·s)、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2-ビス(4-(2, 3-エポキシプロピロキシ)シクロヘキシル)プロパン(5)(大日本インキ化学工業、エピクロン830)、水素添加ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビス(4-(2, 3-エポキシプロピロキシ)シクロヘキシル)メタン(6)(旭電化工業、EP-4080E、粘度: 2000 mPa·s; ジャパンエポキシレジン、YX8000、粘度: 1800 mPa·s)が挙げられる。

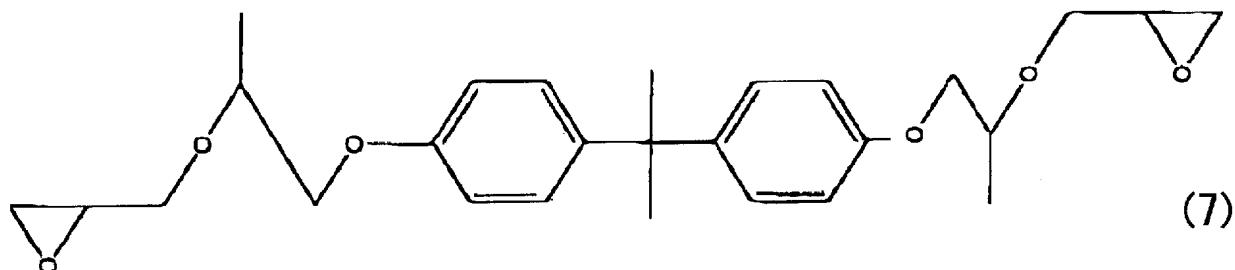
30

【化3】



2, 3-エポキシプロピロキシ基を含む液状エポキシ樹脂としては、更に、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、2, 2-ビス[4-(2-(2, 3-エポキシプロピロキシ)プロピル)フェニル]プロパン(7)(旭電化工業、EP-4000S、粘度: 1800 MPa·s)が挙げられる。

【化4】

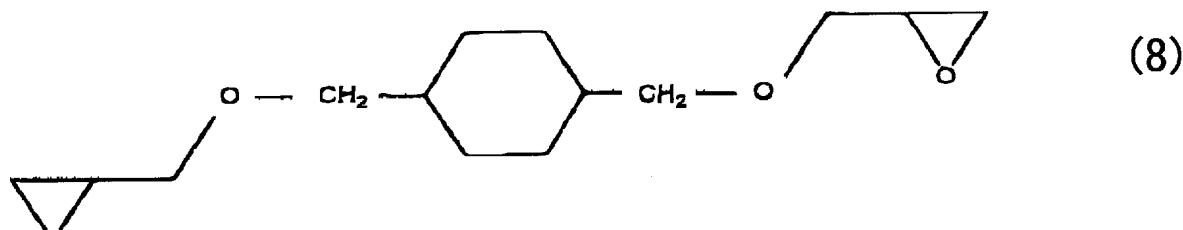


一般に反応性希釈剤として分類されている低粘度エポキシ樹脂も、本発明の液状エポキシ樹脂として用いることができる。このような反応性希釈剤は、液状エポキシ樹脂の全体を100重量%とした場合に、30重量%以下で用いることが好ましい。30重量%より多い場合には、硬化後の樹脂マトリックス強度が低下するときがあるからである。

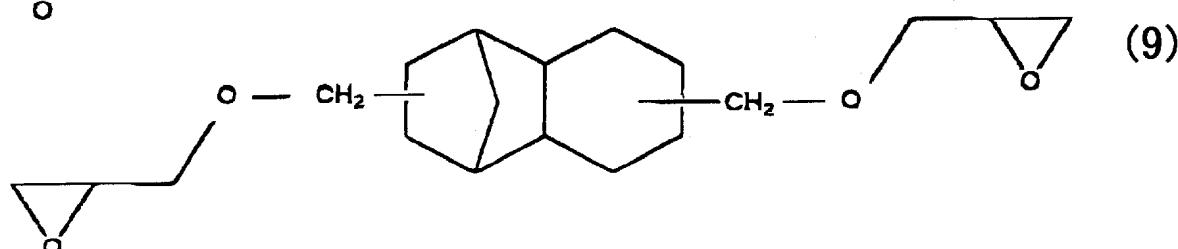
【0053】

反応性希釈剤としては、1, 4-ビス(2, 3-エポキシプロピロキシメチル)シクロヘキサン(8)(旭電化工業、EP-4085、粘度: 45 MPa·s)、ジシクロペニタジエンジメタノールのジグリシジルエーテル(9)(旭電化工業、EP-4088、粘度: 335 MPa·s)、パラ-t-ブチルフェニル=グリシジル=エーテル(10)(ナガセケムテックス、デナコールEX146、粘度: 20 MPa·s)、イソプロピルフェニル=グリシジル=エーテル(11)(大日本インキ化学工業、エピクロン520、粘度: 15 MPa·s)が挙げられる。

【化5】

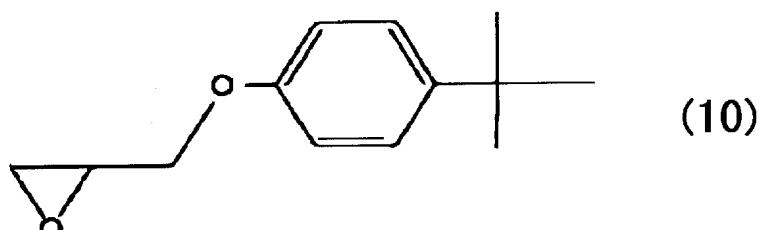


(8)



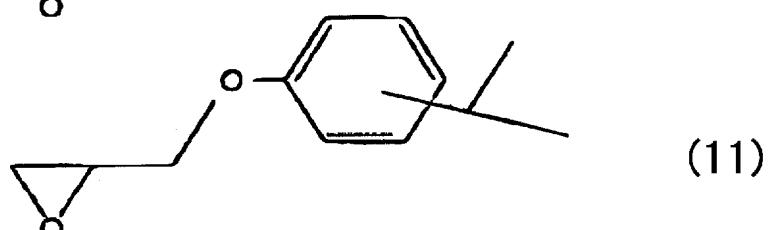
(9)

10



(10)

20



(11)

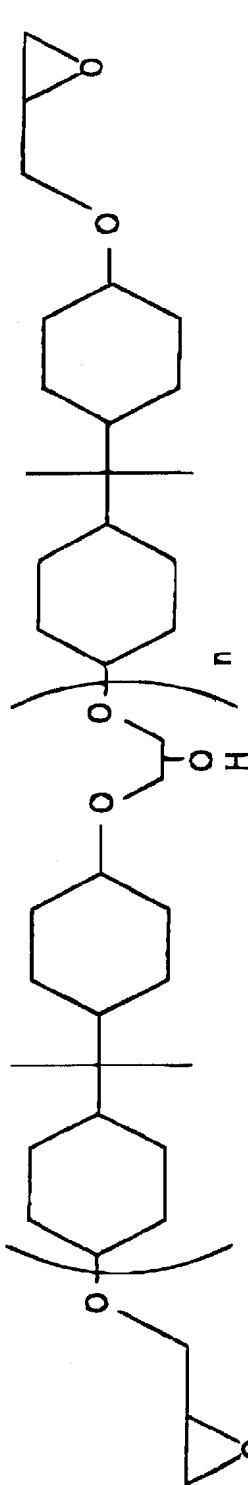
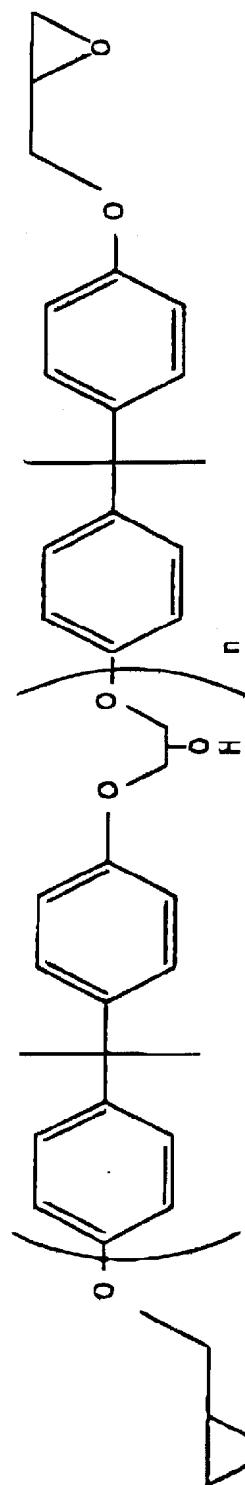
30

また、単独で粘度が $3500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるエポキシ樹脂も低粘度エポキシ樹脂や反応性希釈剤と混合することにより、必要に応じて $3500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下にして用いることができる。単独で粘度が $3500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(12)(旭化成、A E R 2 6 0、粘度: $14000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)、長鎖水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂(13)(ジャパンエポキシレジン、Y L 6 8 3 4(粘度: $80000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)が挙げられる。

【化 6】

(12)

(13)



10

20

30

40

硬化剤が熱カチオン重合触媒である場合には、マトリックス樹脂は、25℃にて粘度が 50

3500 mPa・s以下の液状エポキシ樹脂により硬化させたものであることが好ましい。上述の液状エポキシ樹脂については、硬化剤が熱カチオン重合触媒である場合にも酸無水物である場合にも好適に用いられる。

【0054】

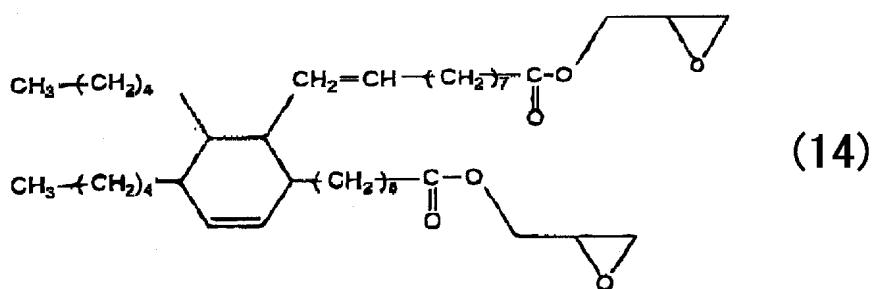
次に、硬化剤が酸無水物である場合に主に用いられる液状エポキシ樹脂について述べる。

【0055】

液状エポキシ樹脂としては、ジアルキルシクロヘキセン誘導体のジグリシジルエステル(14)（ジャパンエポキシレジン、エピコート871、粘度：650 mPa・s）を用いることができる。

10

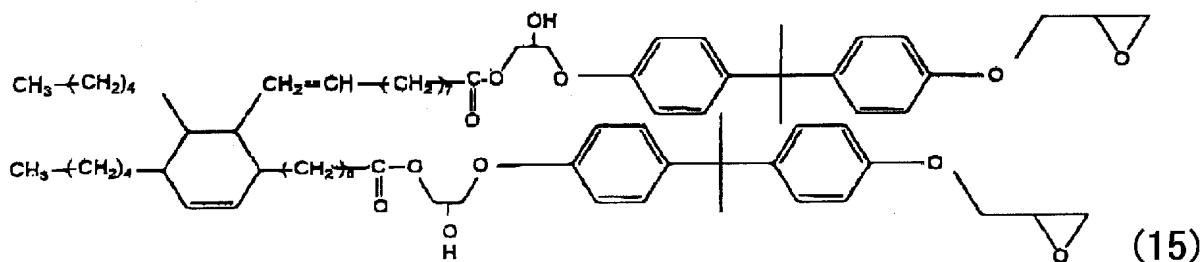
【化7】



20

また、単独で粘度が15000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂、及び、単独で固体のエポキシ樹脂も低粘度エポキシ樹脂や反応性希釈剤と混合することにより15000 mPa・s以下にして用いることができる。単独で粘度が15000 mPa・s以上であるエポキシ樹脂としては、例えば、ジアルキルシクロヘキセン誘導体のジグリシジルエステル(14)（ジャパンエポキシレジン、エピコート872）が挙げられる。

【化8】

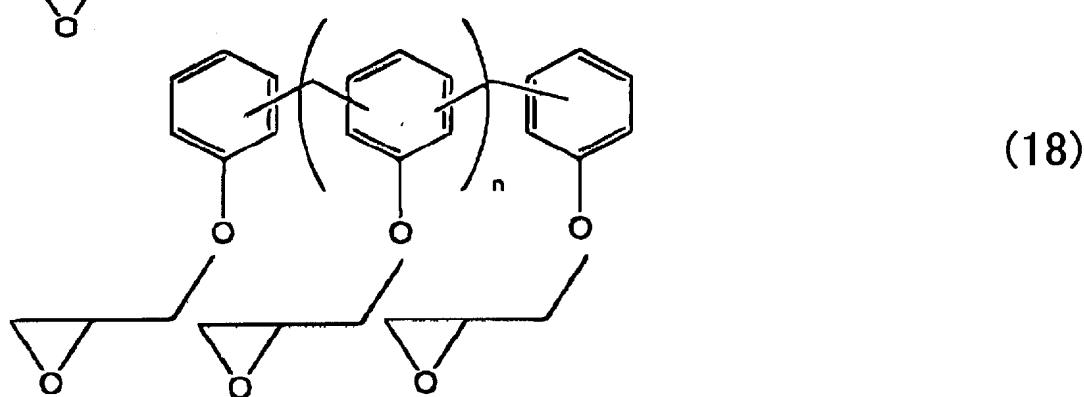
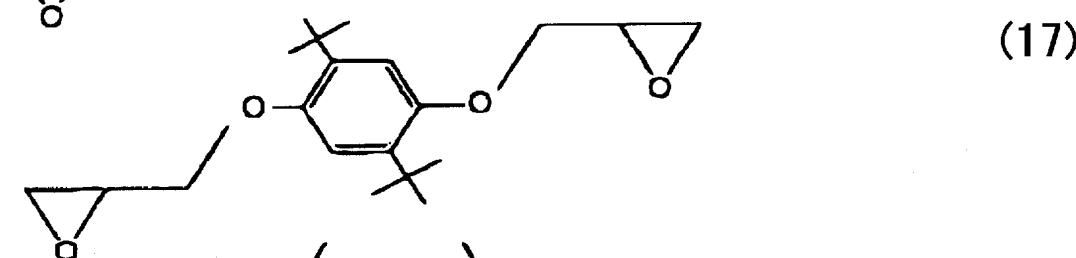
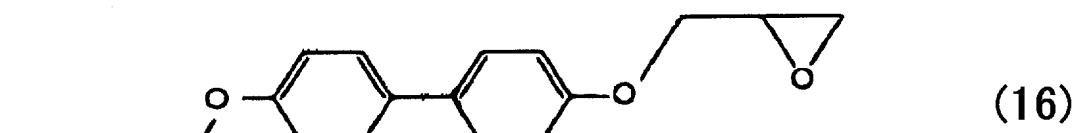


30

単独で固体のエポキシ樹脂としては、例えば、3, 5, 3', 5' - テトラメチル - 4, 4' - ビス (2, 3 - エポキシプロピロキシ) ビフェニル (16)、（ジャパンエポキシレジン、YX4000）、1, 4 - ジ - t - プチル - 2, 5 - ジ (2, 3 - エポキシプロピロキシ) ベンゼン (17)（東都化成工業、YDC-1312）、ノボラック型エポキシ樹脂 (18)（日本化薬工業、RE-306）、ノボラック型エポキシ樹脂 (19)（日本化薬工業、EOCN-4500）、ノボラック型エポキシ樹脂 (20)（日本化薬工業、EPPN-501H）、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (21)（大日本インキ化学工業、HP-7200）が挙げられる。

40

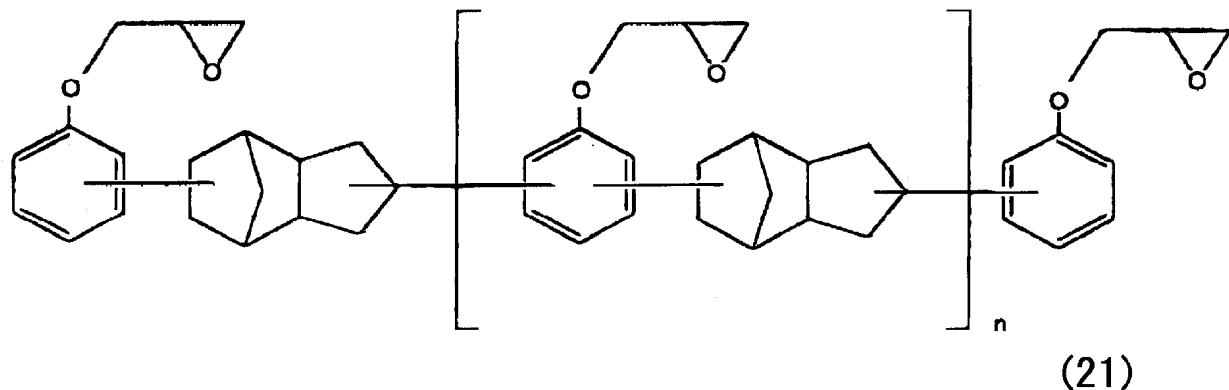
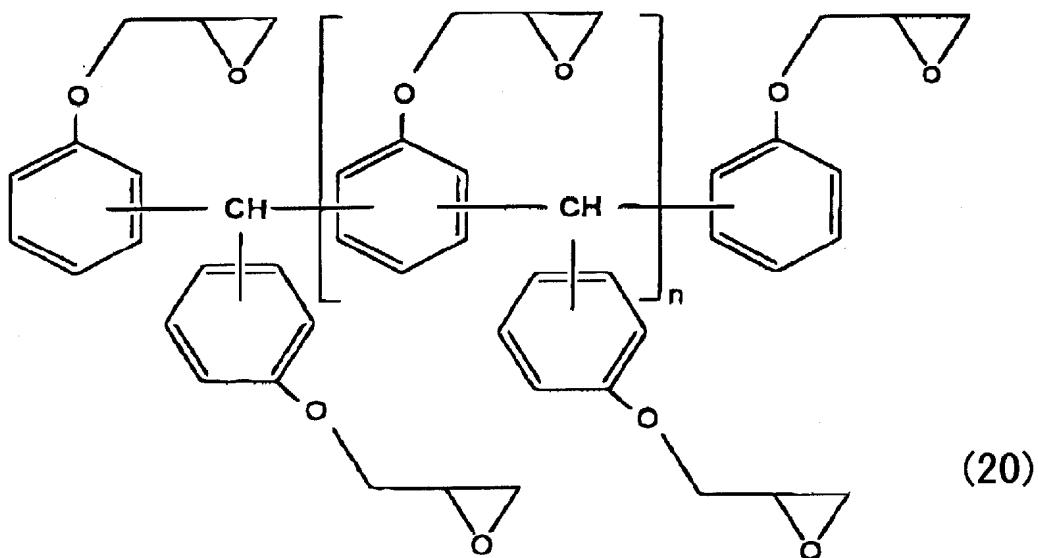
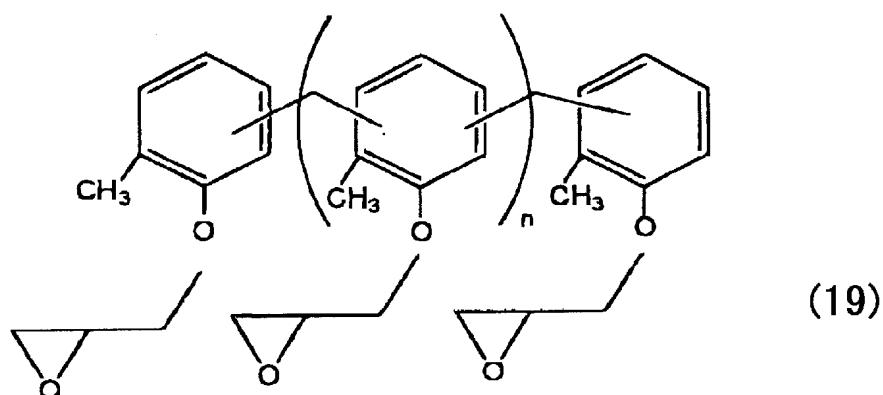
【化9】



10

20

【化 1 0】



(2) 热カチオン重合触媒

热カチオン重合触媒としては、加熱により活性化されエポキシ基の開環を誘発する触媒が用いられ、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩およびスルホニウム塩等の各種オニウム塩、並びに、有機金属錯体類などが例示される。

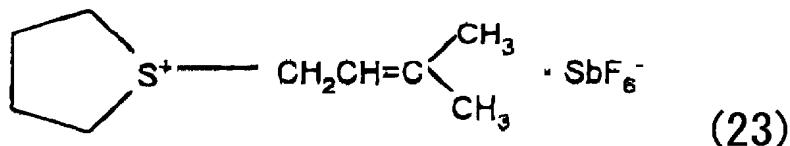
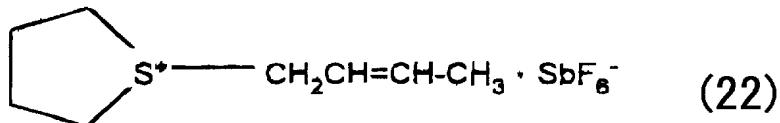
【0056】

スルホニウム塩としては、例えば、式(22)及び(23)で示されるヘテロ環誘導体

50

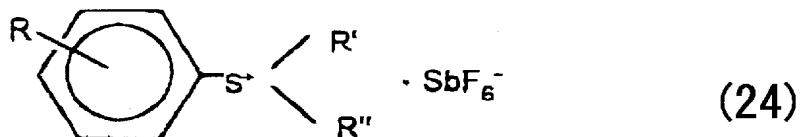
が挙げられる（旭電化工業、アデカオプトンC P - 6 6 およびアデカオプトンC P - 7 7）。

【化11】



また、式(24)で示されるスルホニウム塩も用いることができる（式中、Rは、ベンゼン環の置換基を示す。R'及びR''は、同一又は異なって、置換していてもよい炭化水素基である。三新化学工業（株）、サンエイドS I - 6 0 L、サンエイドS I - 8 0 L、サンエイドS I - 1 0 0 L）。スルホニウム塩としては、例えば、トリスアリールスルホニウムアンチモンヘキサフルオライドが用いられる。更に、オニウム塩としては、日本曹達（株）、C Iシリーズ（製）の化合物も用いることができる。また、有機金属錯体類としては、例えば、アルコキシランーアルミニウム錯体などが挙げられる。

【化12】



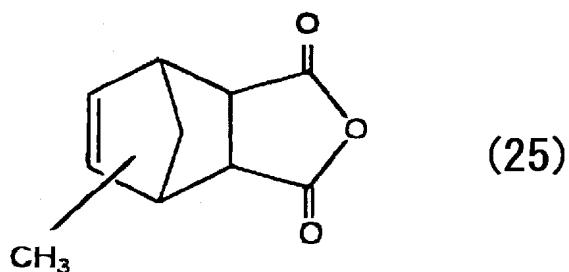
【0057】

また、カチオン重合開始剤の配合割合は、未硬化の樹脂組成物100重量部に対し、0.1～5重両部の範囲とするのが好ましく、更に好ましくは0.3～3重両部である。

(3) 酸無水物

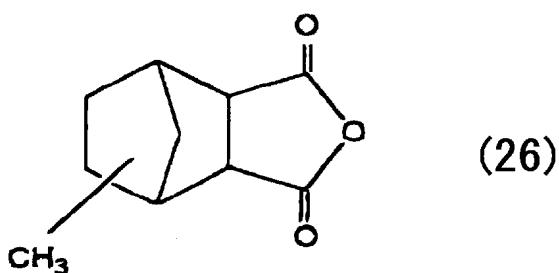
酸無水物は、水素添加されていてもよい無水フタル酸骨格を有することが好ましい。酸無水物としては、例えば、無水メチルテトラヒドロフタル酸(M e-T H P A) (Quinhard 200 (日本ゼオン)、HN-2200 (日立化成工業)、リカシッドM T-500 (新日本理化))、無水メチルヘキサヒドロフタル酸(M e-H H P A) (Quinhard 500 (日本ゼオン)、HN-5500 (日立化成工業)、リカシッドM H-700 (新日本理化))、無水メチルナジック酸(25) (M H A C-P (日立化成工業))、無水メチルナジック酸の水素添加物(26) (H N A (新日本理化))、アルキル変性酸無水物(27) (エピキュアY H-306、エピキュアY H-307 (ジャパンエポキシレジン))などが挙げられる。

【化 1 3】



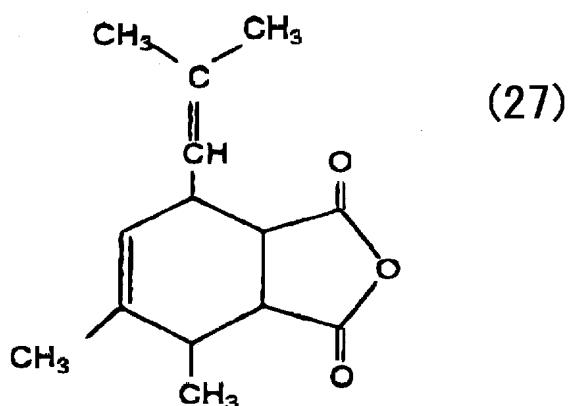
(25)

10



(26)

20



(27)

30

エポキシ樹脂のエポキシ基 1 モルに対し、酸無水物基が 0.5 ~ 2 モル、好ましくは 0.7 ~ 1.3 モルとなるように配合する。低粘度且つ速硬化性に優れているという観点から、MH-700 が好ましい。また、周囲の湿気の影響を受けにくい、高温にて短時間で硬化させるという条件でも酸無水物の揮発が少ないとの観点からは YH-306 が好ましい。

40

(3) 平均分子量 900 以上のビスフェノール A 型エポキシ樹脂

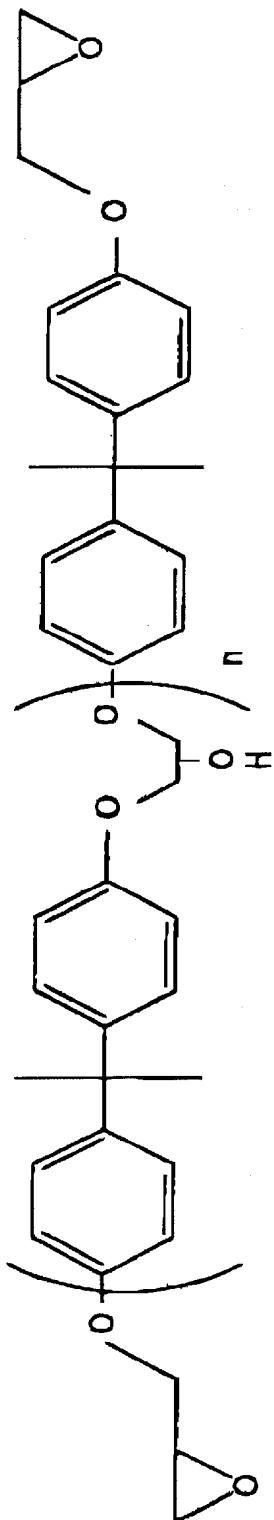
本発明では、マトリックス樹脂は、前記液状エポキシ樹脂を平均分子量 900 以上のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と共に硬化させたものであることが好ましい。平均分子量 900 以上のビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、一般的には、25 °C にて固体である。

【0058】

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (28) の一般式は、下記の通りである。

【化 1-4】

(28)



(式中、nは1以上の整数である。)

50

例えば、ジャパンエポキシレジンのエピコート1001（平均分子量：900）、エピコート1002（平均分子量：1200）、エピコート1003（平均分子量：1300）、エピコート1055（平均分子量：1600）を用いることができる。未硬化の樹脂組成物の粘度上昇が比較的低く抑えられ、硬化後に充分な韌性を付与しやすいという観点からエピコート1002が望ましい。

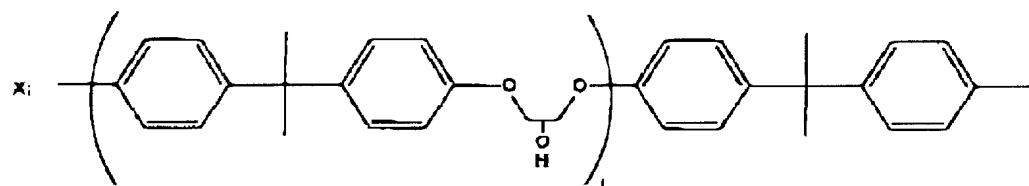
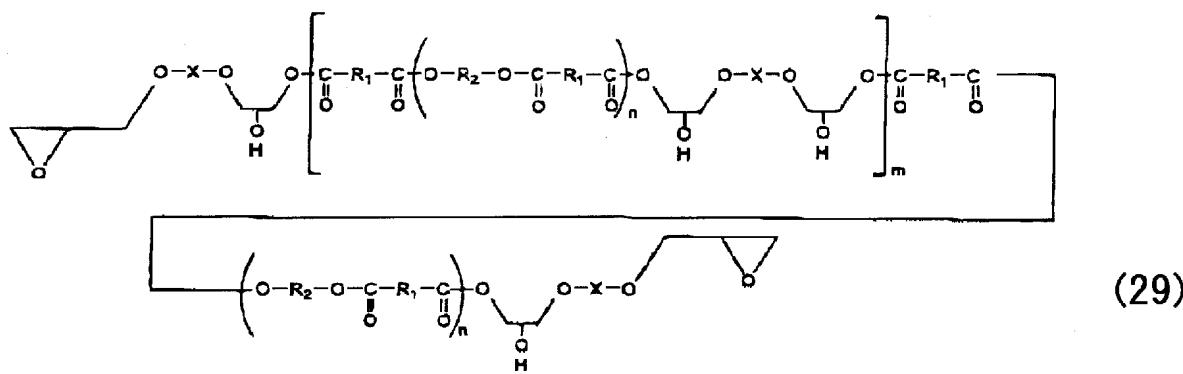
【0059】

なお、本発明では、平均分子量900以上のビスフェノールA型エポキシ樹脂（28）の代わりに、繰り返し単位がビスフェノールAの水素添加物であるエポキシ樹脂を用いてもよい。

(4) 可撓性付与剤

可撓性付与剤としては、例えば、カルボン酸末端脂肪族ポリエステルのエポキシ樹脂アダクト物（29）、例えば、SD551（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）を用いることができる。

【化15】



式中、n、m、1は、同一又は異なって、1以上、10000以下の中数である。R₁は、炭素数2～16の直鎖又は分枝状のアルキレン基、R₂は、炭素数2～16の直鎖若しくは分枝状のアルキレン基、式-(CH₂-CH(CH₃)-O)_i-CH₂-C(CH₃)-で示される基、又は、式-(CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O)-CH₂-CH₂-CH₂-で示される基である。

【0060】

また、SD665（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）を用いることができる。これは、SD551（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）の末端のエポキシ部分が、下記式（30）に置換されている。

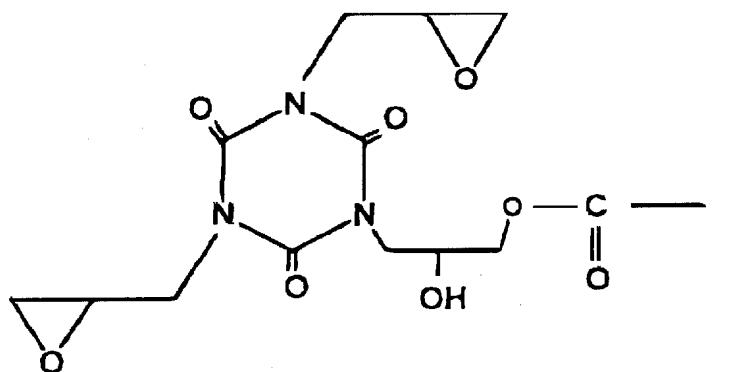
10

20

30

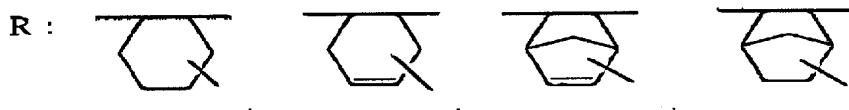
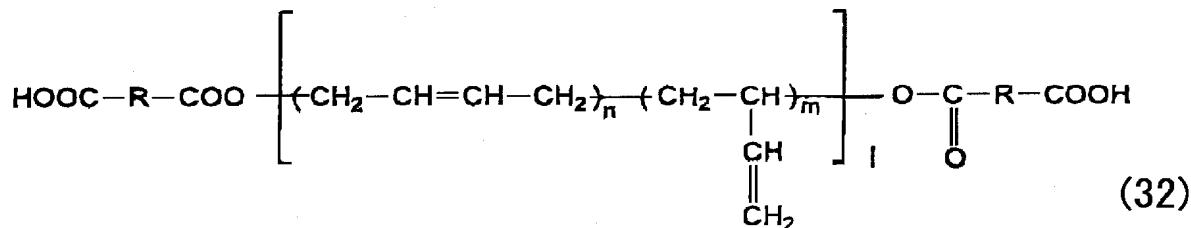
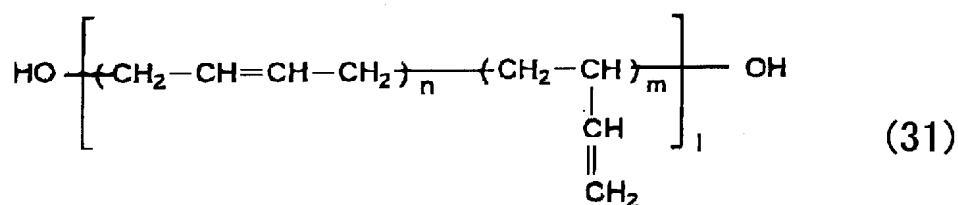
40

【化16】



また、水酸基末端ポリブタジエン（31）、例えばPBR-15HT, PBR-45HT（出光石油化学）、又は、水酸基末端ポリブタジエンの酸無水物アダクト物（32）を用いることができる。

【化17】



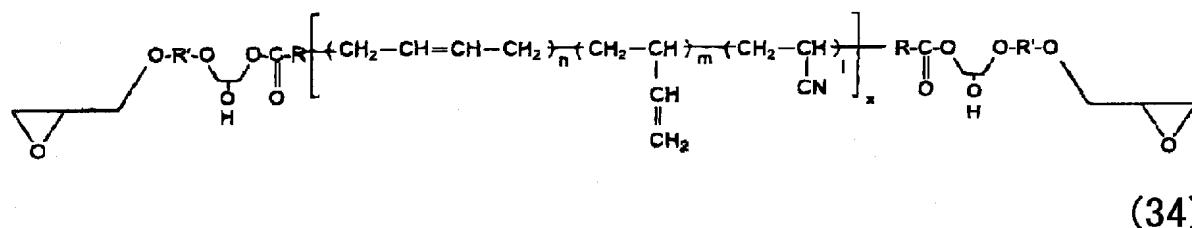
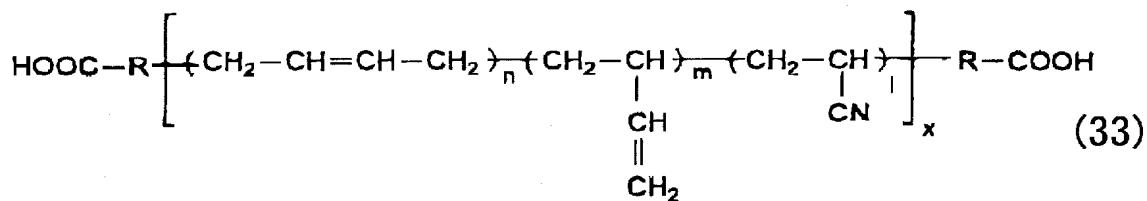
40

式中、n、m、及び1は、同一又は異なって、1以上の整数である。

【0061】

更に、カルボン酸末端アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（33）（CTBN）、例えばHYCAR CTBN1300×13、HYCAR CTBN1300×8、HYCAR CTBN1300×9など（宇部興産）、又は、それらのエポキシ樹脂アダクト物（34）を用いることができる。

【化18】



これらの中で反応性が良好で硬化後架橋構造中に組み込まれ、硬化物に韌性を付与する効果が高いという観点から S D 5 5 1 、 C T B N エポキシアダクトが好ましい。

【0062】

平均分子量 900 以上のビスフェノール A 型エポキシ樹脂及び可撓性付与剤の配合量の合計は、液状エポキシ樹脂と、平均分子量 900 以上のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と、可撓性付与剤との配合量との合計の 5 ~ 50 重量 % であることが好ましく、10 ~ 30 重量 % であることが更に好ましい。なお、マトリックス樹脂には、平均分子量 900 以上のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、可撓性付与剤の双方が含まれていても良いし、何れかが含まれていてもよいし、双方が含まれていてなくともよい。

(5) 硬化促進剤

硬化剤として酸無水物を用いた場合には、硬化促進剤を用いることが好ましい。硬化促進剤としては、イミダゾール誘導体を用いることができる。例えば、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のアルキルイミダゾール；1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のジアルキルイミダゾール；2-フェニルイミダゾール等のアリールイミダゾール；2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル)-(1')-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-エチル-4-メチルイミダゾリル)-(1')-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾリル)-(1')-エチル-s-トリアジン イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール等を用いることができる。

【0063】

また、1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン 7 (D B U) 及びその塩類も用いることができる。例えば 1, 8-ジアザ-ビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン 7 、(例えば

10

20

30

40

50

、 F C キュア α - 1 、四国化成工業）、 D B U · 2 エチルヘキサン酸塩（例えば、 F C キュア α - 2 、四国化成工業）、 D B U · オクチル酸塩（例えば、 U - C A T S A 1 0 2 、サン・アプロ）、 D B U · フタル酸塩（例えば、 U - C A T S A 8 1 0 、サン・アプロ）、 D B U のテトラフェニルボレート（例えば、 U - C A T 5 0 0 2 、サン・アプロ）等が用いられる。

【0064】

また、ホスフィン、ホスホニウム塩も用いることができる。ホスフィンには、モノホスフィンとジホスフィンが含まれる。モノホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリス（メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（パラクロロフェニル）ホスフィン等のトリアリールホスフィン；ジシクロヘキシルフェニルホスフィン等のジシクロアルキルアリールホスフィン；ジフェニルシクロヘキシルホスフィン等のジアリールジシクロアルキルホスフィンが用いられる。ジホスフィンとしては、例えば、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 5-ビス（ジフェニルホスフィノ）ペンタン等の α , ω -ビスジアリールアルカンが好ましく用いられる。ホスホニウム塩としては、テトラ- n -ブチルホスホニウムプロマイド等のテトラアルキルホスホニウムハロゲン化物；テトラフェニルホスホニウムプロマイド等のテトラアリールホスホニウムハロゲン化物、アルキルトリアリールホスホニウムハロゲン化物；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のテトラアリールホスホニウムテトラアリールボレートが挙げられる。

【0065】

3級アミン類も用いることができる。例えば、1, 3, 5-トリスジメチルアミノメチルフェノール（例えば、アデカハードナー E H C - 3 0 、旭電化工業）を用いることができる。3級アミンの三塩化ホウ素錯体（D Y 9 5 7 7 、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ）を用いることもできる。

【0066】

これらの硬化促進剤はそれ自体液状あるいはエポキシ樹脂に可溶の固体であり、未硬化の樹脂組成物に溶解させて使用する。硬化促進剤の添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.8～2.0重量部添加するのが好ましく、更には1～8重量部添加するのが好ましい。

【0067】

また、一液型酸無水物硬化系エポキシ樹脂組成物のシェルフライフを延長する目的で通常使用されているマイクロカプセル型潜在性硬化促進剤、例えばノバキュア H X - 3 0 8 8 , H X - 3 7 4 1 , H X - 3 9 2 1 （旭化成工業）も、速硬化性を有しつつポットライフを延長させることを目的として使用することができる。直径5 μ m程度の微粒子状であるこれらの促進剤は、細い隙間には浸透することができないため、先述の樹脂溶解型促進剤と併用することにより、マイクロカプセル型促進剤の粒子径以下の隙間に浸透した樹脂組成物も効率よく硬化させることができる。

【0068】

また、未硬化の樹脂組成物は、微量の消泡剤を含有することが好ましい。消泡剤としては、シリコーンを用いることができる。

【0069】

光ファイバケーブルのテンションメンバとして用いるガラス纖維強化樹脂線状物の製造方法は、破断のびが5%以上のガラス纖維と、マトリックス樹脂とを含むガラス纖維強化樹脂線状物の製造方法であって、25°Cにて粘度が15000 mPa·s以下の液状エポキシ樹脂を、熱カチオン重合触媒又は酸無水物により硬化させる工程を含むことを特徴とする。

【0070】

この液状エポキシ樹脂と、熱カチオン重合触媒又は酸無水物とを少なくとも含む未硬化の樹脂組成物を80～200°Cの雰囲気温度にて10分以内で硬化させることが好ましく

10

20

30

40

50

、90～180℃の雰囲気温度にて5分以内で硬化させることができが更に好ましく、90℃～160℃の雰囲気温度にて3分以内で硬化させることができが更にお好ましい。硬化時間が短い方が、ガラス纖維を引張る速度を早くすることができるので、硬化用金型の長さを短くすることができ、また、製造時間を短縮することができるからである。

【0071】

未硬化の樹脂組成物の粘度が、25℃にて10000mPa・s以下であることが好ましく、25℃にて9000mPa・s以下であることが更に好ましい。未硬化の樹脂組成物がガラス纖維の間に入り込み易くなり、濡れ性が向上するからである。

【実施例】

【0072】

以下、本発明について、好適な実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例に限定されるものでない。

実施例1～3

日東紡績（株）から販売されている高強度ガラス纖維（商品名「Tガラス」、破断伸びが5.5%，弾性率が84.3GPa）を用いた。Tガラスは、65重量%のSiO₂、23重量%のAl₂O₃、11重量%のMgO、1重量%未満のZrO₂を含む。この高強度ガラス纖維の詳細な仕様を表1に示す。

【表1】

製品記号	番手	処理	纖維径	密度	引張強度	引張弾性率	破断伸び
RST28 PA-535	280g/km	エポキシ シラン処理	7μm	2.49g/cm ³	4.65GPa	84.3GPa	5.5%

マトリックス樹脂として、熱カチオン重合触媒によるエポキシ樹脂を用いた。実施例1～3の配合成分を表2に示す。

【表2】

成分		実施例1	実施例2	実施例3
(1)	セロサイド2021P	80	40	56
(2)	セロサイド2081	—	40	24
(3)	エピコート1002	20	20	20
(4)	SD551	10	10	10
(5)	SI-100L	1	1	1
(6)	ST86PA（消泡剤）	0.01	0.01	0.01

セロサイド2021P及びセロサイド2081は液状エポキシ樹脂であり、ダイセル化学から入手した。エピコート1002は、平均分子量1200のビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、ジャパンエポキシレジンから入手した。SD551は、可撓性付与剤として作用するカルボン酸末端脂肪族ポリエステルのエポキシ樹脂アダクト物であり、チバ・スペシャルティ・ケミカルズから入手した。SI-100Lは、熱カチオン重合触媒であり、サンエイドSI-100Lを意味し、三新化学工業（株）から入手した。ST86PAは、ジメチルポリシロキサンであり、東レ・ダウコーニング・シリコーンから入手した。

【0073】

まず、成分(1)、(2)、(3)及び(6)を表2に記載の配合比で混合し、ケトルにて100℃、減圧下で1時間攪拌し、均一に溶解させた。その後、成分(4)を表2に記載の量仕込んで減圧攪拌し、均一に溶解させた。そして、室温まで冷却し、所定量の成分(5)を仕込み、30分減圧攪拌した。110メッシュでろ過し、遮光容器に排出し、未

10

20

30

40

50

硬化の樹脂組成物を得た。

【0074】

この未硬化の樹脂組成物を予め30度に温度制御された含浸槽に充填し、30℃に維持した。このとき、含浸槽内の樹脂の粘度は実施例1、2及び3で、それぞれ、3000mPa·s、5000mPa·s、及び6000mPa·sであった。

【0075】

図2で、複数のクリール10からヤーンを引出した。ヤーンをガイド11a及びガイド11bを通して収束させ、次いで、含浸槽12に浸漬して未硬化の樹脂組成物を含浸させた。次に、絞りノズル13により、線状物を所定形状に絞り成形し、過剰な未硬化の樹脂組成物を除去した。そして、120～130℃に加熱されている約3mの長さの加熱金型14に導き、樹脂組成物を硬化させた。ヤーンの引張り速度は、約1.5m/分なので、約2分で樹脂組成物を硬化させることになる。硬化後のガラス繊維強化樹脂線状物は、一対のキャタピラ15の間を通過させ、巻き取り装置16に巻き取った。その結果、ガラス繊維の含有率が約70重量%の外径0.3mmのガラス繊維強化樹脂組成物を得た。なお、このガラス繊維強化樹脂線状物には、熱可塑性樹脂が被覆されていない。また、キャタピラ15は、牽引力を付与するためであるので、適宜、省略することができる。

【0076】

また、上記の未硬化の樹脂組成物のみを120～130℃にて硬化させ、得られた樹脂の弾性率と破断伸びを測定した。この結果を表3に示す。

【表3】

10

20

	弾性率	破断伸び
実施例1	3.8GPa	5.1%
実施例2	2.1GPa	6.8%
実施例3	3.2GPa	5.7%

30

得られたガラス繊維強化樹脂線状物の柔軟性（最小曲げ直径）は、次の方法で測定した。このガラス繊維強化樹脂組成物をおよそ100mmの長さに切断し、サンプルの両端を手で握持し、サンプルの中央部をさまざまな直径を有する美麗な鋼製の円柱に巻きつけ、サンプルの外周又は内周側から破断が始まった時の鋼製の円柱直径を測定した。サンプル数nを10としその平均値を用いた。この結果を表4に示す。

【表4】

40

	ガラス繊維含有率	外径d	最小曲げ直径D	D/d	破壊の形態
実施例1	70.5重量%	0.30mm	6.0 mm	20.0	破断
実施例2	68.1重量%	0.31mm	5.5 mm	17.7	座屈
実施例3	72.2重量%	0.29mm	5.0 mm	16.5	破断

表4から明らかなように、マトリックス樹脂であるエポキシ樹脂の破断伸びが高ければ、高いほどより柔軟なガラス繊維強化樹脂組成物が得られるわけではない。ガラス繊維強化樹脂組成物の断面形状の精度にも依存するが、弾性率が低いと、ガラス繊維強化樹脂組成物本来の破断をする以前に、断面形状がぐずれて扁平座屈が発生し、見かけ上の最小曲げ直径Dは大きくなる。したがって、マトリックス樹脂の破断伸びは高いほうが良いが、何%が最適化はマトリックス樹脂の弾性率や繊維との界面での接着性を十分に考慮して決定すべきである。その際、本発明から明らかなように、最小曲げ直径Dと該線状物の直径

50

d の比である D/d が 2.0 以下であり、なお且つ $d \leq 0.6\text{ mm}$ であるガラス繊維強化樹脂組成物を得るためには、ガラス繊維とエポキシ樹脂それぞれの破断伸びが 5 % 以上で、且つエポキシ樹脂の弾性率が 2 GPa 以上であることが好ましい。

実施例 4 及び 5

次に、実施例 3 のマトリックス樹脂とガラス繊維の組み合わせで金型の寸法を変化させ、外径 0.42 mm (実施例 4) と 0.51 mm (実施例 5) のガラス繊維強化樹脂組成物を成形した。実施例 1 ~ 3 と同様に最小曲げ直径を測定し、最小曲げ直径は、それぞれ 7.0 mm と 9.0 mm であり、線状物の直徑のそれぞれ 16.7 倍と 17.6 倍であった。

実施例 6 及び 7

実施例 1 ~ 5 と同様に、口東紡績（株）から販売されている高強度ガラス繊維（商品名「T ガラス」、破断伸びが 5.5 %, 弹性率が 84.3 GPa）を用いた。マトリックス樹脂として、酸無水物によるエポキシ樹脂を用いた。実施例 6 及び 7 の配合成分を表 5 に示す。

【表 5】

成分		実施例 6	実施例 7
(1)	エピコート 871	40	11.3
(2)	A E R 280	40	—
(3)	セロキサイド 2021P	20	26.3
(4)	エピコート 1002	—	20
(5)	S D 551	—	10
(6)	ジイソノニルアジペート	10	—
(7)	S T 86 P A	0.01	0.01
(8)	M H A C - P	61.3	—
(9)	M H - 700	—	42.4
(10)	E H C - 30	0.8	0.8
(11)	U - C A T S A 102	2	2

エピコート 871 は、ジアルキルシクロヘキセン誘導体のジグリシジルエステル (14) であり、ジャパンエポキシレジンから入手した。A E R 260 は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (12) であり、旭化成から入手した。セロキサイド 2021P は液状エポキシ樹脂であり、ダイセル化学から入手した。エピコート 1002 は、平均分子量 1200 のビスフェノール A 型エポキシ樹脂であり、ジャパンエポキシレジンから入手した。S D 551 は、可撓性付与剤として作用するカルボン酸末端脂肪族ポリエステルのエポキシ樹脂アダクト物であり、チバ・スペシャルティ・ケミカルズから入手した。S T 86 P A は、ジメチルポリシロキサンであり、東レ・ダウコーニング・シリコーンから入手した。M H A C - P は、酸無水物である無水メチルナジック酸であり、口立化成工業から入手した。M H - 700 は、無水メチルヘキサヒドロフタル酸であり、リカシッド M H - 700 として新日本理化から入手した。E H C 30 は、硬化促進剤として作用する 1,3,5-トристリスジメチルアミノメチルフェノールであり、アデカハードナー E H C - 30 として、旭電化工業から入手した。U - C A T S A 102 は、硬化促進剤として作用する 1,8-ジアザ-ビシクロ (5,4,0) ウンデセン 7 オクチル酸塩であり、サン・アプロから入手した。

【0077】

成分 (1)、(2)、(3)、(4) 及び (7) を所定の配合比で混合し、縦型ミキサーにて 100 °C、減圧下で 1 時間攪拌し、完全に均一に溶解した。その後、室温まで冷却し、成分 (5) 及び (6) を所定量添加し、減圧攪拌し、均一に溶解した。それを 60 メッシュでろ過し、配合物 R とした。それとは別に、成分 (8)、(9)、(10) 及び (11) を所定の配合比でケトルに仕込み、減圧下で 1 時間攪拌し、均一に溶解した。その

10

20

30

40

50

後、110メッシュでろ過し、配合物Hとした。その後、配合物Rと配合物Hが所定の配合になるように混合し、未硬化の樹脂組成物を得た。

【0078】

未硬化の樹脂組成物を予め20℃に温度制御された含浸槽に充填し、20℃一定にコントロールした。このとき、含浸槽内の未硬化の樹脂組成物の粘度は、実施例6及び7でそれぞれ、2000mPa·s及び6500mPa·sであった。

【0079】

そして、実施例1～3と同様に、図2に示す装置で、ガラス繊維の含有率が約70重量%のガラス繊維強化樹脂線状物を得た。次いで、実施例1～3と同様に、得られたガラス繊維強化樹脂線状物の柔軟性（最小曲げ直径）を測定した。その結果を表6に示す。

【表6】

	ガラス繊維含有率	外径d	最小曲げ直径D	D/d	許容張力	破壊の形態
実施例6	71.3重量%	0.31mm	6.0mm	19.4	1.35kgf	座屈
実施例7	69.8重量%	0.31mm	5.5mm	17.7	1.32kgf	破断

また、上記の未硬化の樹脂組成物のみを120～130℃にて硬化させ、得られた樹脂の弾性率と破断伸びを測定した。この結果を表7に示す。

【表7】

	初期粘度	20°C/24h後	弾性率	破断伸び
実施例6	2000	6500	1.9GPa	7.0%
実施例7	3500	9500	3.2GPa	5.2%

実施例6では、表7に示すように、マトリックス樹脂の弾性率が低い。そして、表6に示すように、得られたガラス繊維樹脂組成物は、破断をする前に、断面形状が崩れて扁平座屈が発生し、最小曲げ直径Dが大きくなる。

比較例

比較例として、破断伸びが5%以下のガラス繊維とマトリックス樹脂に熱硬化性ビニルエステル樹脂とを使用し、同様な条件でガラス繊維強化樹脂線状物を成形した。

【0080】

ガラス繊維には、日東紡績（株）から販売されているEガラス（破断伸びが4.8%，弾性率が72.5GPa）を用いた。Eガラスは、52～56重量%のSiO₂、12～16重量%のAl₂O₃、15～25重量%のCaO、0～6重量%のMgO、8～13重量%のB₂O₃、並びに、0～1重量%のNa₂O及びK₂Oを含む。

【0081】

ビニルエステル樹脂には、ノボラック系ビニルエステル樹脂（ポリホープH8100，ジャパンコンポジット（株））を用い、硬化促進剤として6%ナフテン酸コバルトを0.5Phr、硬化剤として55%MEKPOを1.0Phr混合した。この配合で硬化したビニルエステル樹脂の物性は、引張強度が65MPa，曲げ弾性率が3.8GPa，破断伸びが2.5%である。これらの樹脂を満たした含浸槽に案内板とガイドをとおして、ガラス繊維を導いて樹脂を含浸させた後、ダイスを通して余分な樹脂を絞り、約3mの加熱成形型内に導き、硬化させた後、巻き取り装置で巻き取った。

【0082】

ノボラック系ビニルエステル樹脂を予め25℃に温度制御された含浸槽に充填した。25℃にコントロールしたときの含浸槽内の樹脂粘度は300mPa·sであった。加熱成形型の内径寸法を0.3mm（比較例1），0.4mm（比較例2），0.5mm（比較例3）の3種類で成形した結果、ガラス繊維の含有率が約70重量%のガラス繊維強化樹脂組成

物を得た。

【0083】

このガラス繊維強化樹脂組成物をおよそ100mmの長さに切断し、サンプルの両端を手で握持し、サンプルの中央部をさまざまな直径を有する美麗な鋼製の円柱に巻きつけ、サンプルの外周もしくは内周側から破断が始まった時の鋼製の円柱直径を測定した。その結果を表8に示す。

【表8】

エポキシ樹脂	ガラス繊維	含有率	外径d	最小曲げ直径D	D/d	破壊の形態
ポリホープ H8100	Eガラス	70.8重量%	0.32mm	9.0 mm	28.1	破断
ポリホープ H8100	Eガラス	70.5重量%	0.41mm	12.0mm	29.2	破断
ポリホープ H8100	Eガラス	71.1重量%	0.49mm	14.0mm	28.6	破断

表9に、実施例1～7と比較例1～3の結果をまとめて示す。

【表9】

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
ガラス繊維の 弾性率 E f (GPa)	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	84.3	72.5	72.5	72.5
ガラス繊維の 破断伸び (%)	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.8	4.8	4.8
マトリックス 樹脂の弾性率 Em (GPa)	3.8	2.1	3.2	3.2	3.2	1.9	3.2	3.8	3.8	3.8
マトリックス 樹脂の破断伸 び (%)	5.1	6.8	5.7	5.7	5.7	7.0	5.2	2.5	2.5	2.5
d (mm)	0.3	0.31	0.29	0.42	0.51	0.31	0.31	0.32	0.41	0.49
D/d	20	17.7	16.5	16.7	17.6	19.4	17.7	28.1	29.2	28.6
E f / Em	22.2	40.1	26.3	26.3	26.3	44	26.3	19.1	19.1	19.1
ガラス繊維の 破断伸び／マ トリックス樹 脂の破断伸び	0.93	1.24	1.04	1.04	1.04	1.27	0.95	0.52	0.52	0.52
ガラス繊維の 含有率 V f (%)	70.5	68.1	72.2	72.2	72.2	71.3	69.8	70.8	70.5	71.1

実施例6のガラス繊維強化樹脂線状物をテンションメンバとして用いた光ファイバケーブルを形成した。テンションメンバは実施例6のガラス繊維強化樹脂線状物の外周に接着性ポリオレフィンを0.17mmの厚さで被覆したものを2本使用した。光ファイバケーブルは、コアとクラッドの屈折率差が0.32%、モードフィールド径8.6μmのものを使用した。テンションメンバと光ファイバは難燃性ポリオレフィンにより一括成形して、図3に示す構造の光ファイバケーブル製作した。この光ファイバケーブルは、図5に示すように、曲げ損失の小さい特性を有するものであった。この光ファイバケーブルに1.3kgfの引張試験を行った結果、引張歪みは0.28%であり、光ファイバに必要な寿命を満たす許容引張歪0.3%以下であることを確認することができた。

【図面の簡単な説明】

【0084】

10

20

30

40

50

【図1】本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバとして用いるガラス繊維強化樹脂線状物の一実施形態の断面図である。

【図2】本発明の光ファイバケーブルのテンションメンバとして用いるガラス繊維強化樹脂線状物の製造方法の一実施形態の説明図である。

【図3】本発明の光ファイバケーブルの実施形態の断面図である。

【図4】本発明の光ファイバケーブルの他の実施形態の断面図である。

【図5】光ファイバの曲げ直径と曲げ損失の関係を示す図である。

【0085】

1 ガラス繊維強化樹脂線状物

10

2 ガラス繊維

3 ヤーン

4 マトリックス樹脂

6 热可塑性樹脂

10 クリール

11a、11b ガイド

12 含浸槽

13 絞りノズル

14 金型

15 キャタピラ

16 巻き取り装置

20

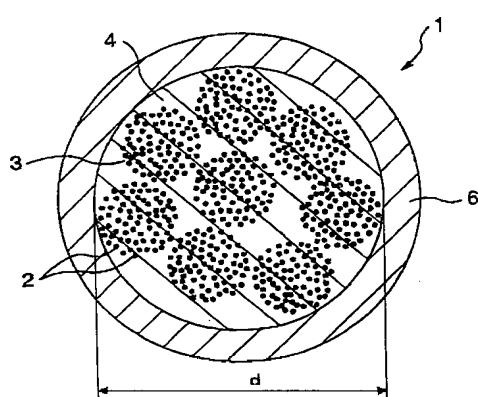
21 光ファイバケーブル

22 光ファイバ心線

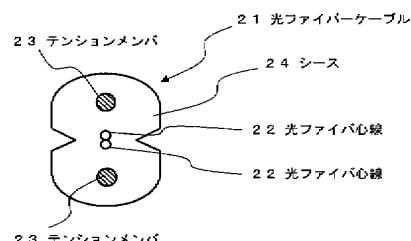
23 テンションメンバ

24 シース

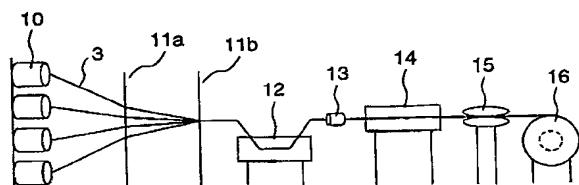
【図1】



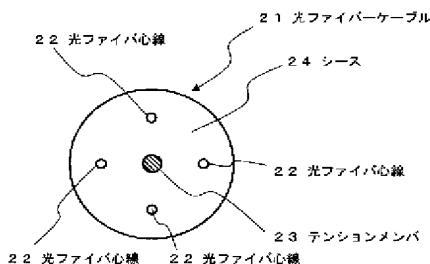
【図3】



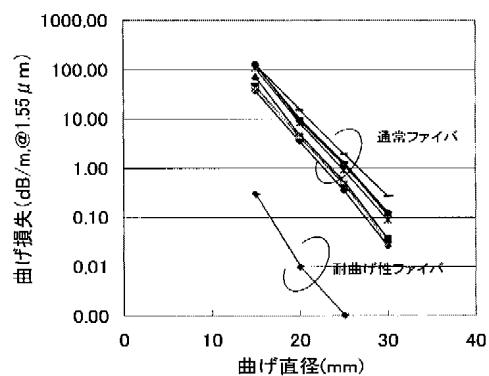
【図2】



【図4】



【図 5】



光ファイバケーブルの曲げ特性

PAT-NO: JP02005283698A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2005283698 A
TITLE: OPTICAL FIBER CABLE
PUBN-DATE: October 13, 2005

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKAHASHI, YOSHIHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI CABLE LTD	N/A

APPL-NO: JP2004094047

APPL-DATE: March 29, 2004

INT-CL (IPC): G02B006/44

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve bending performance and flexibility of an optical fiber cable in which a glass fiber reinforced resin linear body is used as a tension member.

SOLUTION: The optical fiber cable is made of glass fibers that satisfy the conditions, in which the elongation at break of the glass fiber is $\geq 5\%$, the elongation at break of a matrix resin is $\geq 5\%$

and the the ratio between the elastic modulus of the glass fibers and the elastic modulus of the matrix resin is ≥ 22 , and the glass fiber reinforced resin linear body using the matrix resin as the tension member.

COPYRIGHT: (C) 2006, JPO&NCIPI